

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年3月4日 (04.03.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/018740 A1(51) 国際特許分類⁷: C25D 15/00, H01M 2/02

(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/010405

(22) 国際出願日: 2003年8月18日 (18.08.2003)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願2002-239869 2002年8月20日 (20.08.2002) JP(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 東洋
鋼板株式会社 (TOYO KOHAN CO., LTD.) [JP/JP]; 〒
102-8447 東京都千代田区四番町2番地12 Tokyo (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 大村 等
(OHMURA, Hitoshi) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県下
松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場
内 Yamaguchi (JP). 友森 龍夫 (TOMOMORI, Tatsuo)
[JP/JP]; 〒744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東
洋鋼板株式会社 下松工場内 Yamaguchi (JP). 本田 義
孝 (HONDA, Yoshitaka) [JP/JP]; 〒744-8611 山口県下
松市東豊井1302番地 東洋鋼板株式会社 下松工場内Yamaguchi (JP). 山根 栄治 (YAMANE, Eiji) [JP/JP]; 〒
744-8611 山口県下松市東豊井1302番地 東洋鋼板株
式会社 下松工場内 Yamaguchi (JP).(81) 指定国 (国内): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB,
BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT,
LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ,
OM, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, TJ,
TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA,
ZM, ZW.(84) 指定国 (広域): ARIPO 特許 (GH, GM, KE, LS, MW, MZ,
SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア特許 (AM,
AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ特許
(AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB,
GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR),
OAPI 特許 (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW,
ML, MR, NE, SN, TD, TG).添付公開書類:
— 国際調査報告書2文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。(54) Title: SURFACE TREATED STEEL PLATE FOR BATTERY CASES, ITS MANUFACTURING METHOD, BATTERY
CASE FORMED USING THE STEEL PLATE, BATTERY USING THE BATTERY CASE(54) 発明の名称: 電池ケース用表面処理鋼板、その製造方法、その鋼板を用いて成形された電池ケース及びその電池ケースを
使用した電池(57) Abstract: A surface treated steel plate for battery cases having an improved electrical contact with the battery positive electrode
active material, its manufacturing method, a battery case, and a battery are disclosed. The surface treated steel plate has a graphite-
dispersed nickel plating layer in which graphite is dispersed or a graphite-dispersed nickel alloy plating layer at least on the inner
surface of a battery case. The alloy plating layer is preferably made of a nickel-cobalt alloy, a nickel-cobalt-iron alloy, a nickel-
manganese alloy, a nickel-phosphorus alloy, or a nickel-bismuth alloy. The battery case is produced by forming the surface treated
steel plate by drawing, DI, or DTR. The battery uses the battery case.(57) 要約: 本発明は、電池正極活物質との電気接触性を改良した電池ケース用表面処理鋼板、その製造方法、電池ケース
及び電池を提供することを目的とする。表面処理鋼板は、少なくとも電池ケース内側になる面に、黒鉛を分散した黒
鉛分散ニッケルめっき層又は黒鉛分散ニッケル合金めっき層が形成されている。合金めっき層としては、ニッケル-コバルト合金、
ニッケル-コバルト-鉄合金、ニッケル-マンガン合金、ニッケル-リン合金、又はニッケル-ビスマス合金などが形成されていることが好まし
い。また、電池ケースは、本発明の表面処理鋼板を絞り加工、DI加工、DTR加工等を用いて成形される。本発明の電
池は、この電池ケースを使用したものである。

明 細 書

電池ケース用表面処理鋼板、その製造方法、その鋼板を用いて成形された電池ケース及びその電池ケースを使用した電池

技術分野

本発明は、電池ケース用表面処理鋼板、その製造方法、その鋼板を用いて成形された電池ケース及びその電池ケースを使用した電池に関する。

背景技術

近年、電池の需要の増大とともにそれらの高性能化の要望も強くなってきている。例えば、シェーバ等の小型家電に使用されるアルカリマンガン電池類の高性能化は電池正極である缶内壁と電池内部に充填される正極活物質との電子伝導性を良好にすることがまず第一で、そのために特開昭５８－４８３６１号公報又は特開昭５９－１６０９５９号公報の提案のように導電性に優れた塗料を缶内面に塗布する方法、特開平６－３４２６５３号公報又は特開平８－２８７８８５号公報の塗膜密着性を改良するためのプレコート鋼板等の提案、塗膜密着性を改良する別の方法として缶内面に凸凹を設ける特開昭５９－２０９０５６号公報の提案、缶内面に肌荒れやクラックを生じさせるという特開平９－３０６４３９号公報提案の方法等の多くの提案がされている。

しかし、従来の技術であるプレコート鋼板等の鋼板面に導電性に優れた塗料（導電剤）を缶内面に塗布する方法は電池ケース成形時に導電剤が剥離しやすく、缶成形後缶内面に塗布する方法は工程の増加につながりコストアップとなる。

本発明はこれらの点を考慮して、正極活物質との電導性をさらに良好にすることを目的として、高性能な表面処理鋼板を提供しようとするものである。

また、その表面処理鋼板を用いた電池ケースを及び電池を提供することを目的

とする。

発明の開示

本発明の電池ケース用表面処理鋼板は、少なくとも電池ケース内側になる面に、カーボンブラックを分散したカーボンブラック分散ニッケルめっき層、或いはカーボンブラックを分散したカーボンブラックブラック分散ニッケル合金めっき層が形成されていることを特徴とする。

請求項 3 の電池ケース用表面処理鋼板は、前記めっき層或いは合金めっき層にカーボンブラックと共に黒鉛が分散含有されていることを特徴とする。

請求項 4 の表面処理鋼板は、前記合金めっき層が、ニッケルーコバルト合金、ニッケルーコバルトー鉄合金、ニッケルーマンガン合金、ニッケルーリン合金、又はニッケルービスマス合金のいずれかであることを特徴とする。

請求項 5 の表面処理鋼板は、前記めっき層あるいは前記合金めっき層の下層に拡散層が形成されていることを特徴とする。

請求項 6 の表面処理鋼板は、前記めっき層あるいは前記合金めっき層の下層に無光沢ニッケル層、半光沢ニッケル層、光沢ニッケル層、ニッケルーコバルト合金層、ニッケルーコバルトー鉄合金層、ニッケルーマンガン合金層、ニッケルーリン合金層、又はニッケルービスマス合金層が形成されていることを特徴とする。

請求項 7 の表面処理鋼板は、前記めっき層中あるいは前記合金めっき層中のカーボンブラック含有率が 0.1～25 重量%であることを特徴とする。

本発明の請求項 8 の電池ケース用表面処理鋼板の製造方法は、少なくとも電池ケース内側になる面に、ニッケル塩、界面活性剤、カーボンブラック粉を含んだめっき液を用いて鋼板表面にめっきすることを特徴とする。

請求項 9 の表面処理鋼板の製造方法は、少なくとも電池ケース内側になる面に、コバルト塩、鉄塩、マンガン塩、リン化合物、又はビスマス塩からなる 1 種以

上の塩を含み、さらにニッケル塩、界面活性剤、カーボンプラック粉を含んだめっき液を用いて鋼板表面にめっきすることを特徴とする。

本発明の請求項 10 の電池ケースは、前記表面処理鋼板を用いて、成形されたものであることを特徴とする。

本発明の請求項 11 の電池は、請求項 9 の電池ケースを使用したものであることを特徴とする。

発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明の内容について詳しく説明する。

[使用する鋼板]

本発明に使用する鋼板としては普通鋼の冷延鋼板、特に低炭素アルミキルド鋼連铸材をベースとするものが用いられる。また、炭素分が 0.003wt% 以下の極低炭素鋼やこれにニオブ、チタン等の金属を添加した非時効性鋼、あるいは 3~18wt% のクロム分を含んだステンレス鋼板等も使用することができる。

[下地ニッケルめっき]

本発明の電池ケース用表面処理鋼板においては、まず、鋼板上にニッケルめっきを施すことが望ましい。このニッケルめっきを以下、下地ニッケルめっきという。下地ニッケルめっきの目的は、電池ケースを成形した後においても十分な耐食性を確保するためである。

下地ニッケルめっき浴としては、ワット浴、スルファミン酸浴、ホウフッ化物浴、塩化物浴等の通常のニッケルめっきに使用される浴を本発明でも使用することができる。ニッケルめっきには電気めっきと無電解めっきがあり、無電解めっきも使用することができるが、一般的に浴管理、めっき厚さのコントロールが可能な電気めっきの方が使用し易い。電解法による場合の電流密度は 3~80 A/dm²で、均一なめっき層を得るために浴は空気を浴槽中に吹き込む空気攪拌等を行うことが好ましい。また、浴の pH は 3.5~5.5 の酸性領域が好ましく、

浴温度は40～60℃であることが好ましい。

本発明における下地ニッケルめっきとしては有機添加剤を使用しない無光沢めっき、有機添加剤を使用する半光沢めっき又は光沢めっきのいずれでも使用可能である。下地ニッケルめっき層のニッケル付着量は0.5～5 μ m程度が好ましい。付着量が0.5 μ m未満では鋼板上への被覆が不十分なために、下地ニッケルめっきの目的としての耐食性を充分確保できなくなるからである。また5 μ mを超える付着量はその効果が飽和し経済的に不利だからである。この下地ニッケルめっきは鋼板の両面に形成させることが耐食性確保の観点から好ましく、缶の内面側のめっき層の厚さは約1～3 μ mであることが好ましい。缶外面側のめっき層の厚さは1～4 μ mとすることが好ましい。缶内面側より缶外面側のめっき層をやや厚くする方が電池ケースの防錆効果上好ましい。

その他、下地めっきとして、例えばコバルト、マンガン、鉄、リン、ビスマス等とニッケルからなる合金浴をベースとしたニッケルーコバルトめっき、ニッケルーコバルトー鉄めっき、ニッケルーマンガンめっき、ニッケルーリンめっき、ニッケルービスマスめっきを行っても良い。浴の種類としては、よく知られた硫酸浴、スルファミン酸浴等を使用することができる。めっき層の厚さは下地ニッケルめっきを行う場合と同じ範囲でよい。

[拡散層の形成]

下地ニッケルめっき層はめっきのままでもよいが、めっき後熱処理を施し、ニッケルめっき層の全部又は一部を拡散層にすることが好ましい。この拡散層形成によってニッケルめっき層の鋼板素地からの剥離防止に効果がある。

熱処理は非酸化性又は還元性保護ガス下で行うことが拡散層表面に酸化膜形成を防止する点で好ましい。非酸化性のガスとしてはいわゆる不活性ガスである窒素、アルゴン、ヘリウムなどが好適に使用され、一方、還元性ガスとしては水素、アンモニアクラッキングガス（水素75%、窒素25%）などが好適に使用される。熱処理方法としては箱型焼鈍法と連続焼鈍法があるがいずれの方法によっ

てもよい。箱型焼鈍の場合、熱処理温度は450℃以上が好ましく、また処理時間は、連続焼鈍法では短時間処理でよく箱型焼鈍法では比較的長時間を要する。一般的には、連続焼鈍では30秒から2分程度、箱型焼鈍では6時間から15時間程度が好ましい。

〔カーボンブラック分散ニッケルめっき層（又は合金めっき層）の形成〕

このカーボンブラック分散ニッケルめっき層は、電池ケース内壁に相当する側に形成する。めっき浴は、ニッケルめっき浴をベースとするか（カーボンブラック分散ニッケルめっき層が形成される）、その他ニッケル以外の他の金属、例えばコバルト、マンガン、鉄、リン、ビスマス等とニッケルからなる合金浴をベースとして、その浴中にカーボンブラックを分散させた浴を使用して行う（カーボンブラック分散ニッケル合金めっき層が形成される）。ただし、モリブデン、アンチモン、砒素、クロム等の金属又は半金属は電池内部においてガスを発生させる恐れがあるため、あるいは電圧降下させる恐れがあるため、それらの金属類を含有する浴の使用は避けるのが好ましい。優れた導電剤であるカーボンブラックを分散させためっき浴を使用することで、カーボンブラックがめっき層の生成とともにめっき層中に分散共析させ、めっき層表面にも露出点在させ、電池正極活物質との電気集電性の改良を図ることができる。従来使われている鋼板/ニッケルめっき層の表面と比べて、本発明のニッケルめっき層/カーボンブラック分散ニッケル層の表面は凹凸が大きく、接触面積が大きく、そのため接触抵抗が小さくなる。また、従来の鋼板/ニッケルめっき層/黒鉛層の組み合わせに比べて、本発明の鋼板/ニッケルめっき層/カーボンブラック分散ニッケルめっき層/黒鉛層の組み合わせは抵抗が小さい。これは、ニッケルめっき層と黒鉛層の界面に比べて、本発明のカーボンブラック分散ニッケルめっき層/黒鉛層の界面の抵抗が小さいことも影響している。

本発明で使用するカーボンブラックは、チャンネルブラック、サーマルブラック、ファーネスブラック、アセチレンブラックまたはケッチェンブラックなどの

公知のカーボンブラックが適用できる。特にアセチレンブラックまたはケッチェンブラックのいずれかが好ましい。これらのカーボンブラックは、平均粒径が、 $1 \sim 5 \mu\text{m}$ であり、黒鉛と比べて非常に小さいためニッケルめっき層中あるいはニッケル合金めっき層中に多く共析させることができる。このため、カーボンブラックは、黒鉛より内部抵抗（IR）を小さくすることができる。その中でも、ケッチェンブラックは、従来のアセチレンブラックに比べて、 $1/2 \sim 1/3$ 低い体積固有抵抗を示すため、その効果は大きい。

また、めっき液中への添加には、カーボンブラック単独だけでなく、カーボンブラックと黒鉛の混合したものを用いても良い。

カーボンブラックあるいは黒鉛は、表面が疎水性であるために、そのままめっき浴中で攪拌しても分散させるのは容易ではない。そのため、界面活性剤（カーボンブラックあるいは黒鉛の分散剤）を使用して強制分散させる。使用する界面活性剤は、カチオン系、アニオン系、ノニオン系、両性のいずれの種類も使用することができるが、被めっき板である鋼板とめっき層の密着性が良好で、かつ、めっき層の脆化現象が少ないという点を考慮した場合には、アニオン系の界面活性剤を本発明の界面活性剤として使用するのが好ましく、アニオン系界面活性剤の中でも、ベンゼンスルホン酸系又は硫酸エステル系の活性剤、例えば硫酸アルキルソーダ、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ、 α オレフィンスルホン酸ソーダ、アルキルナフタレンスルホン酸ソーダ、2スルホコハク酸ジアルキルソーダ等が、本発明の界面活性剤（カーボンブラックあるいは黒鉛分散剤としてさらに好ましい。

微細カーボンブラックのめっき液中への分散方法は、カーボンブラック粉末と一定量の水で希釈したカーボンブラック分散剤とを混練し、最後にホモジナイザー又は超音波洗浄機のような乳化混合機を使用して分散状態にする。この場合、カーボンブラック粉を少量のアルコール等で湿潤させておく方法も分散のためには有効である。このように、十分にカーボンブラックが分散した後に、めっき液

中に攪拌しつつ添加していく。分散剤の配合量はカーボンブラックに対して、0.5～10 wt %程度であることが好ましい。カーボンブラックの配合量は最終的にめっき液に対し、1～100 g/Lの添加量となるように調節することが好ましい。1 g/L未満の配合量では被膜中のカーボンブラック含有率が少なすぎて電池ケースの内壁と正極活物質との電導性改良が不十分なためであり、一方100 g/Lを超えるとめっき液の流動性が悪化したり、カーボンブラック粉がめっき装置の周辺に付着して種々のトラブルが生じ易くなるためである。また、めっき液中にもカーボンブラック粒子の凝集を抑制するため、予め分散剤を2～10 ml/L程度添加しておく。

カーボンブラック粉を分散させた分散めっき浴中のめっき液は、循環タンクのポンプを使用してめっき液を電解槽の下部に循環させるとともに、電解槽下部に設けた細孔から空気を吹き込んで攪拌する両方の方法で、カーボンブラック粉をめっき浴中に常に分散状態にしておくことが好ましい。分散状態を良好に維持することができれば、含有率で0.1～25%のカーボンブラックをめっき層中に分散させることができる。中でも、1～10%程度の分散させることが好ましい。なお、カーボンブラック分散めっき層の形成において、カーボンブラックの含有率を向上させようとすれば電流密度を低くした方が好ましい。

[電池ケースの形成]

電池ケースの成形は、いずれの成形法を用いてもよいが、特に、深絞りしごき成形法、いわゆるDI (drawing and ironing) 成形法又はDTR (drawing thin and redraw) 成形法によることが好ましい。DI成形法による場合は、まず表面処理した薄肉鋼板であってその径が電池缶外径よりわずかに大きく、かつ浅い絞りカップ素材を用意し、これを順次しごき絞り径が小さくなるよう、同軸上に多段配置された複数個のしごきダイスへ供給し、最終段の絞りしごき径が電池缶外径に該当するダイスに先端にアールが施されているパンチで加圧して、くびれを生じないようにして連続的に通

過させる。

DTR成形法による場合もDI成形法と同様に浅い絞りカップを用意しておいて、このカップを再絞り成形し、最初の浅い絞りカップより小径でかつ高さの高い再絞りカップに順次成形していく。即ち再絞り成形はカップ内に挿入されたリング状の押さえ部材とその下部の再絞りダイスで保持されていて、再絞りポンチがダイスと同軸上に押さえ部材内を往復運動できるように配置されていて、径の異なる再絞りポンチを順次使用することになる。もっとも必要ならば他の成形法で電池ケースを作製してもよい。

[アルカリマンガン電池の作製]

アルカリマンガン電池の正極合剤は二酸化マンガ、炭素粉及びアルカリ水溶液を混合して作製する。二酸化マンガには高純度の電解二酸化マンガを使用することが好ましい。黒鉛粉に要求される性質は、高純度かつ化学的に安定していること、導電性、合剤成形性及び保液性が良好であることで、これらの要求を満たす黒鉛粉としては、例えばアセチレンブラック、各種のカーボンブラック変性品、例えば黒鉛化カーボンブラック、合成黒鉛粉などがある。

正極合剤を製造する場合には電解二酸化マンガと黒鉛粉を重量比で好適には20:1～10:1の割合で混合し、これに水酸化カリウム水溶液をさらに追加して適当な方法で混合して正極合剤とする。

また、必要であれば、電池ケースと正極合剤間の導電性を良好にするために、例えば、黒鉛粉、熱硬化性樹脂、メチルエチルケトン等の有機溶剤の混合物を電池ケース内面にスプレー等の方法で塗布し、乾燥しておくことも好ましい。

次に、先の合剤を金型中で加圧プレスして所定のドーナツ形状の合剤ペレットとし、電池内部に挿入、圧着する。また負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池ケースに装着するために、電池ケース開口端の下部の所定位置をネックイン加工しておく。

電池に使用するセパレータは負極活物質と正極活物質の粒子の相互移動を防止

し、負極反応生成物をセパレータにより正極と接触させないようにして電池の内部短絡、自己放電を防止することを目的とするもので、耐アルカリ性を有する繊維質若しくは不織布が使用される。材質としては、例えばビニロン、ポリオレフィン、ポリアミド等の合成樹脂品又は α セルロース成分含有量が98%以上のリントーパープ、マーセル化木材パルプあるいは再生セルロース等を使用することができる。

これらの繊維質セパレータを電池ケースに圧着した正極合剤ペレット内周に沿って挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を溶解させた水酸化カリウム水溶液からなる負極ゲルを電池ケース内に挿入する。この場合に使用する亜鉛粒としては中心径が200 μ m前後のアトマイズ粉末が好ましく、またゲル材としてはでんぷん、セルロース誘導体、ポリアクリレート等を用いることができる。

これを電池ケース内に挿入した後、さらに負極板に絶縁体のガスケットを装着し、かしめ加工してアルカリマンガン電池とする。

実施例

実施例

以下に、本発明を実施例に基づいてさらに説明する。

[実施例1]

厚さ0.4mmであって、鋼板の成分が、C:0.03wt%、Mn:0.20wt%、Si:0.01wt%、P:0.011wt%、S:0.06wt%、Al:0.035wt%、N:0.0025wt%である熱延鋼板（低炭素鋼板）を、冷間圧延、焼鈍、調質圧延したものをめっき原板として使用した。そのめっき原板をNaOH水溶液（30g/L）を用いて、75℃で陽極処理（5A/dm²×10秒）及び陰極処理（5A/dm²×10秒）し、アルカリ脱脂した。次いで、硫酸水溶液（50g/L）に約15秒間浸漬して酸洗し、さらに下記の条件でワット浴により空気攪拌しつつ、下地ニッケルめっきを行った。なお、

陽極にはポリプロピレン製バッグを装着したチタンバスケットにニッケルペレットを挿入したものを使用した。

めっき時間は、電池ケース内側になる面のめっき厚さを $0.5 \mu\text{m}$ に、また電池ケース外側になる面のめっき厚さを $2.0 \mu\text{m}$ になるように調節した。

[下地ニッケルめっきの条件]

[浴組成]

硫酸ニッケル	300 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
ほう酸	45 g/L

[めっき条件]

浴温度	$55 \pm 2^\circ\text{C}$
pH	4.2 ± 0.2
電流密度	20 A/dm^2

[カーボンブラック分散ニッケルめっき]

さらにその後、下記の条件でカーボンブラック分散ニッケルめっき浴を使用して、カーボンブラック分散ニッケルめっきを行った。このカーボンブラック分散ニッケルめっき浴についても、空気攪拌を行い、また陽極条件は前記、下地ニッケルめっきの場合に同じである。このカーボンブラック分散ニッケルめっき処理において、めっき時間、めっき浴中のカーボンブラック添加量（あるいはカーボンブラックと黒鉛の添加量）を変えてめっき厚さ及びめっき層中に分散するカーボンブラック（あるいはカーボンブラックと黒鉛）含有率を変化させた。

[カーボンブラック分散ニッケルめっき条件]

[浴組成]

硫酸ニッケル	300 g/L
塩化ニッケル	40 g/L
ほう酸	40 g/L

アセチレンブラック	1 g / L
分散剤	5 m l / L
ピットレス剤 (ラウリル硫酸ソーダ)	2. 0 m l / L

[めっき条件]

浴温度	5 5 ± 3 °C
p H	4. 3 ± 0. 3
電流密度	1 5 A / d m ²

[アセチレンブラック分散めっき浴の作製法]

めっき浴中にアセチレンブラックを分散させる方法は以下のようにした。まず、市販のベンゼンスルホン酸ソーダ（アセチレンブラック分散剤）4 m l を1 L の脱塩水に希釈した希釈液をつくり、その希釈液中にアセチレンブラック1 K g を混合した（混合液）。そして、その混合液の流動性を良くするため、さらに脱塩水を1 L 追加添加し、超音波分散機を使用して、十分攪拌混合した希釈混合液を作成した。この希釈混合液を上記めっき浴中に添加攪拌し、アセチレンブラック分散めっき浴を作製した。アセチレンブラックとしては、電気化学工業株式会社製を使用した。

[電池ケースの形成]

次に、このめっき鋼板を使用して深絞り成形法、D I 成形法あるいはD T R 成形法によって電池ケースL R - 6 型電池ケースを作製した。

ケース内面を電子顕微鏡で拡大観察したところ、カーボンブラックが点状に分散付着していることを確認した。さらに、赤外線吸収法（J I S G 1 2 1 1 ）によりめっき皮膜中のカーボンブラック含有率を測定した。

めっき浴中へのカーボンブラック添加量と、カーボンブラック分散めっき層中のカーボンブラック含有率との関係について調査した結果、めっき液中への分散剤添加量を一定にした場合、これらの間にはほぼ正比例の関係が存在することを確認した。すなわち、めっき浴中のカーボンブラック添加量5 ~ 1 0 0 g / L に

対し、表面処理鋼板のカーボンブラック含有率は1～25%となった。なお、分散剤添加量が10ml/Lまでは、該添加量とカーボンブラック含有量とは比例関係にある。それ以上は飽和に達する。

[電池の作製]

この電池ケースに正極活物質を充填して以下のようにして電池を作製して電池性能を測定した。

まず、二酸化マンガンと黒鉛を重量比で10：1の割合で採取し、これに8mol水酸化カリウムを混合して正極合剤を作製する。一方、黒鉛80重量部と熱硬化性エポキシ樹脂20重量部と混合物をメチルエチルケトンで希釈して、この希釈液を電池ケース内面にエアスプレーして150℃で15分加熱乾燥する。先の正極合剤を金型中で加圧プレスして所定のドーナツ形状の合剤ペレットとし、電池内部に挿入、圧着した。また負極集電棒をスポット溶接した負極板を電池ケースに装着するために、電池ケース開口端の下部の所定位置をネックイン加工した。

次いで、ビニロン製不織布からなるセパレータを電池ケースに圧着したペレットの内周に沿って挿入し、亜鉛粒と酸化亜鉛を溶解させた水酸化カリウムからなる負極ゲルを電池ケース内に挿入した。さらに負極板に絶縁体のガスケットを装着し、これを電池ケース内に挿入した後、さらにかしめ加工してアルカリマンガン乾電池の完成品を作製した。このようにして作製したアルカリマンガン乾電池について、内部抵抗（IR）、短絡電流値（SCC）及び1Aでの放電特性を測定した。結果を表1に示した。

表 1 サンプル作製条件及び電池性能

	電池ケースの 内面または 外面	下地の めっきの種類 とめっき量 (g/m^2)	下地Niめっき 後の熱処理	分散めっき			電池性能		
				種類	めっき量 (g/m^2)	黒鉛含有率 (wt%)	IR ($\text{m}\Omega$)	SCC (A)	IA放電 (分)
実施例	1	缶内面 Ni 4.5	無	Ni-カーボンブラック	5.1	0.3	151	8.0	15.8
		缶外面 Ni 17.8		—	—	—			
	2	缶内面 Ni 7.9	550°Cx8h	Ni-カーボンブラック	8.2	4.2	149	8.1	16.1
		缶外面 Ni 17.8		—	—	—			
	3	缶内面 Ni 7.9	550°Cx8h	Ni-カーボンブラック	1.5	2.6	149	8.1	16.1
		缶外面 Ni 17.8		—	—	—			
	4	缶内面 Ni-5%Co 7.8	無	Ni-カーボンブラック	8.1	2.3	148	8.2	17.0
		缶外面 Ni-5%Co 17.5		—	—	—			
比較例	5	缶内面 Ni 7.7	無	Ni-カーボンブラック・黒鉛	7.9	1.2	145	8.2	17.3
		缶外面 Ni 17.6		—	—	—			
	6	缶内面 Ni 7.8	780°Cx2min	Ni-カーボンブラック・黒鉛	8.1	2.3	148	8.2	17.0
		缶外面 Ni 17.5		—	—	—			
	7	缶内面 Ni 7.6	550°Cx8h	Ni-カーボンブラック・黒鉛	8.1	0.35	150	8.0	16.1
		缶外面 Ni 17.8		—	—	—			
	1	缶内面 Ni 4.5	無	—	—	—	161	6.6	14.2
		缶外面 Ni 18.3		—	—	—			
比較例	2	缶内面 Ni 8.5	780°Cx2min	—	—	—	169	5.8	13.4
		缶外面 Ni 17.6		—	—	—			
比較例	3	缶内面 Ni 7.9	550°Cx8h	—	—	—	159	6.2	14.3
		缶外面 Ni 18.1		—	—	—			

[実施例 2]

実施例 1 と同一組成の低炭素鋼板を用い、同一の条件で、下地ニッケルめっき層の厚さを変えて、下地ニッケルめっきを行った。下地ニッケルめっき後、鋼板を 550℃で 8 時間、窒素 94 体積%、水素 6 体積%の雰囲気中で熱拡散処理を行った。熱拡散処理後、ストレッチャーストレイン発生防止のため、その後調質圧延を行った。更に、カーボンブラック分散めっきは、実施例 1 でのアセチレンブラック濃度を 15 g/L にして行った。

[実施例 3]

実施例 2 と同一組成の低炭素鋼板を用い、同じ条件で、下地ニッケルめっき、熱拡散処理、調質圧延を行った。カーボンブラック分散めっきは、実施例 2 のアセチレンブラックの代わりにケッチェンブラック（ライオン株式会社製）を 10 g/L 添加して、行った。

[実施例 4]

実施例 2 と同一組成の低炭素鋼板を用い、下記の条件で下地ニッケル-5%コバルト合金めっきを行った。

[下地ニッケル-コバルト合金めっきの条件]

[浴組成]

硫酸ニッケル	300 g/L
塩化ニッケル	45 g/L
硫酸コバルト	5 g/L
ほう酸	45 g/L

[めっき条件]

浴温度	55 ± 2℃
pH	4.2 ± 0.2
電流密度	20 A/dm ²

熱拡散処理は行わず、カーボンブラック分散めっきは、実施例 2 と同じ条件で

行った。

[実施例 5]

実施例 4 と同一組成の低炭素鋼板を用い、同じ条件で、下地ニッケルめっきを行った。熱拡散処理は行わず、カーボンブラック分散めっきは、下記の条件で行った。

[カーボンブラックと黒鉛分散ニッケルめっき条件]

[浴組成]

硫酸ニッケル	300 g/L
塩化ニッケル	40 g/L
ほう酸	40 g/L
黒鉛（日本黒鉛製平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）	4 g/L
アセチレンブラック（電気化学工業製）	1 g/L
分散剤	5 ml/L
ピットレス剤（ラウリル硫酸ソーダ）	2.0 ml/L

[めっき条件]

浴温度	$55 \pm 3^\circ\text{C}$
pH	4.3 ± 0.3
電流密度	15 A/dm^2

[実施例 6]

実施例 5 と同じ条件で、下地ニッケルめっきを行った。なお、めっき原板は、実施例 1～5 の焼鈍完了した鋼板ではなく、焼鈍を行ってない下記の組成を有する極低炭素鋼板を使った。

鋼板の成分；C：0.003wt%（重量%）、Mn：0.19wt%、Si：0.01wt%、P：0.011wt%、S：0.06wt%、Al：0.035wt%、N：0.0021wt%、Nb：0.002wt%

熱拡散処理は実施例 2 と同じ雰囲気では 780℃で 2 分を行った。カーボンブラック

分散めっきは、実施例 5 と同一の条件で行った。

[実施例 7]

実施例 2 と同一組成の低炭素鋼板を用い、同じ条件で、下地ニッケルめっき、熱拡散処理を行った。

カーボンブラック分散めっきは、下記の条件で行った。

[カーボンブラックと黒鉛分散ニッケルめっき条件]

[浴組成]

硫酸ニッケル	300 g/L
塩化ニッケル	40 g/L
ほう酸	40 g/L
黒鉛（日本黒鉛製平均粒径 $1\mu\text{m}$ ）	0.5 g/L
ケッチェンブラック（ライオン（株）製）	1 g/L
分散剤	5 ml/L
ピットレス剤（ラウリル硫酸ソーダ）	2.0 ml/L

[めっき条件]

浴温度	$55 \pm 3^\circ\text{C}$
pH	4.3 ± 0.3
電流密度	15 A/dm^2

[比較例 1]

実施例 1 と同一組成の鋼板を使用して、実施例 1 と同様にして脱脂処理、酸洗、下地ニッケルめっきを行った。

[比較例 2]

実施例 6 と同一組成の鋼板を使用して、実施例 6 と同様にして、下地ニッケルめっき、熱処理及び再調質処理を行ったが、その後のめっき処理は行わなかった。

[比較例 3]

実施例 2 と同一組成の鋼板を使用して、実施例 2 と同様にして、下地ニッケルめっき、熱処理及び再調質処理を行ったが、その後のカーボンブラック分散めっきは行わなかった。

(電池ケース作製)

D I 成形法による電池ケースの作製は、板厚 0.4 mm の上記めっき鋼板を用い直径 41 mm のブランク径から直径 20.5 mm のカップリングの後、D I 成形機でリドロおよび 2 段階のしごき成形を行って外径 13.8 mm、ケース壁 0.20 mm、高さ 56 mm に成形した。最終的に上部をトリミングして、高さ 49.3 mm の L R 6 型電池ケースを作製した。D I 成形法は、実施例 1～3、比較例 1 の表面処理鋼板を用いた。

また、D T R 成形法による電池ケースの作製は、板厚 0.25 mm のめっき鋼板を用い、ブランク径 58 mm に打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径 13.8 mm、ケース壁 0.20 mm、高さ 49.3 mm の L R 6 型電池ケースを作製した。D T R 成形法は、実施例 4～6 と比較例 2 の表面処理鋼板を用いた。

更に、深絞り成形法による電池ケースの作製は、板厚 0.25 mm のめっき鋼板を用い、ブランク径 57 mm に打ち抜き、数回の絞り、再絞り成形によって外径 13.8 mm、ケース壁 0.25 mm、高さ 49.3 mm の L R 6 型電池ケースを作製した。深絞り成形法は、実施例 7 と比較例 3 の表面処理鋼板を用いた。

実施例及び比較例における鋼板の特性及び電池特性は以下のようにして測定した。

(1) めっき皮膜中のカーボンブラック及び黒鉛の含有率の測定

J I S - G - 1 2 1 1 に記載の赤外線吸収法により測定した。めっき鋼板 1 g 中のニッケル量及び炭素量を測定し、さらにめっきなしの同じ鋼板の炭素量を測定し、その差をめっき皮膜中のカーボンブラック及び黒鉛の含有率（重量％）とし、下記式

$$\text{カーボンブラック及び黒鉛含有量（重量％）} = C / (Ni + C) \times 100$$

から含有率を求めた。

(2) 内部抵抗 (IR) の評価

作製した電池を 80℃で 3 日経過後、交流インピーダンス法で内部抵抗 (mΩ) を測定した。

(3) 短絡電流 (SCC) の評価

作製した電池を 80℃で 3 日経過後、該電池に電流計を接続して閉回路を設け、電池の電流値を測定し、これを短絡電流とした。

(4) 放電特性

作製した電池を 80℃で 3 日経過後、該電池に 2 Ω の抵抗を使用して閉回路を作成し、電圧が 0.9 V に達するまでの経時時間を測定した。

産業上の利用可能性

本発明の電池ケースは、少なくとも電池ケース内面側の最外層にカーボンプラックを含んだカーボンプラック分散ニッケルめっき層またはカーボンプラック分散ニッケル合金めっき層を有するので、ニッケル層あるいはニッケル-鉄合金層と比べて、接触抵抗が小さく、短絡電流が大きく、また、連続放電時間も長くなる。このように、本発明の電池ケースは、めっき層がカーボンプラックを含み、電池性能が向上する。

請 求 の 範 囲

1. 少なくとも電池ケース内側になる面に、カーボンプラックを分散したカーボンプラック分散ニッケルめっき層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。
2. 少なくとも電池ケース内側になる面に、カーボンプラックを分散したカーボンプラック分散ニッケル合金めっき層が形成されている電池ケース用表面処理鋼板。
3. 前記めっき層又は合金めっき層に黒鉛が分散含有されている請求項1又は2記載の電池ケース用表面処理鋼板。
4. 前記合金めっき層が、ニッケルーコバルト合金、ニッケルーコバルト-鉄合金、ニッケル-マンガン合金、ニッケルーリン合金、又はニッケルービスマス合金のいずれかである請求項2又は3記載の表面処理鋼板。
5. 前記めっき層あるいは前記合金めっき層の下層に拡散層が形成されている請求項1乃至4のいずれかに記載の表面処理鋼板。
6. 前記めっき層あるいは前記合金めっき層の下層に無光沢ニッケル層、半光沢ニッケル層、光沢ニッケル層、ニッケルーコバルト合金層、ニッケルーコバルト-鉄合金層、ニッケル-マンガン合金層、ニッケルーリン合金層、又はニッケルービスマス合金層が形成されている請求項1乃至5のいずれかに記載の表面処理鋼板。
7. 前記めっき層中あるいは前記合金めっき層中のカーボンプラック含有率が0.1～25重量%である請求項1乃至6のいずれかに記載の表面処理鋼板。
8. 少なくとも電池ケース内側になる面に、ニッケル塩、界面活性剤、カーボンプラック粉を含んだめっき液を用いて鋼板表面にめっきすることを特徴とする電池ケース用表面処理鋼板の製造方法。
9. 少なくとも電池ケース内側になる面に、コバルト塩、鉄塩、マンガン塩、

リン化合物、又はビスマス塩からなる1種以上の塩を含み、さらにニッケル塩、界面活性剤、カーボンブラック粉を含んだめっき液を用いて鋼板表面にめっきすることを特徴とする電池ケース用表面処理鋼板の製造方法。

10. 請求項1乃至7のいずれかに記載の表面処理鋼板を用いて成形された電池ケース。

11. 請求項10の電池ケースを使用した電池。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10405

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C25D15/00, H01M2/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
Int.Cl⁷ C25D15/00, 15/02, 7/00, H01M2/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2003 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
x Y	WO 00/05437 A1 (Toyo Kohan Co., Ltd.), 03 February, 2000 (03.02.00), Claims; page 5, lines 24 to 26 & EP 1103438 A1 & KR 2001-86350 A & CN 1311829 A	1, 2, 4-11 3
X Y	JP 2000-268783 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 29 September, 2000 (29.09.00), Claims; Par. No. [0022] (Family: none)	1, 2, 4-11 3
X Y	JP 2002-180296 A (Toyo Kohan Co., Ltd.), 26 June, 2002 (26.06.02), Claims; Par. No. [0010] (Family: none)	1, 2, 4-11 3

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------	------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------

Date of the actual completion of the international search
09 September, 2003 (09.09.03)

Date of mailing of the international search report
24 September, 2003 (24.09.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/10405

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	WO 94/22174 A1 (Nisshin Steel Co., Ltd.), 29 September, 1994 (29.09.94), Claims & JP 6-342653 A & EP 643428 A1 & US 5527641 A	3

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C 25 D 15 / 00, H 01 M 2 / 02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl¹ C 25 D 15 / 00, 15 / 02, 7 / 00, H 01 M 2 / 02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2003年
 日本国登録実用新案公報 1994-2003年
 日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	WO 00/05437 A1 (東洋鋼板株式会社) 2000.02.03, 請求の範囲, 第5頁第24-26行	1, 2, 4-11
Y	&EP 1103638 A1 &KR 2001-86350 A &CN 1311829 A	3
X	JP 2000-268783 A (東洋鋼板株式会社) 2000.09.29, 特許請求の範囲, 段落0022 (ファミリーなし)	1, 2, 4-11
Y		3

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に関する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.09.03

国際調査報告の発送日

24.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日比野 隆治

4 E

9043

電話番号 03-3581-1101 内線 3423

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	J P 2002-180296 A (東洋鋼板株式会社)	1, 2, 4-11
Y	2002. 06. 26, 特許請求の範囲、段落0010 (ファミリーなし)	3
Y	WO 94/22174 A1 (日新製鋼株式会社) 1994. 09. 29, 請求の範囲 & J P 6-342653 A & E P 643428 A1 & U S 5527641 A	3